

DERWENT-ACC-NO: 1998-036264

DERWENT-WEEK: 199829

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Acid catalyst - contg. a metal supported polymer
compound, useful for producing allyl alcohol(s)
by
reacting a carbonyl compound and an allylation
agent

PRIORITY-DATA: 1996JP-0105127 (April 25, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 09290163 A	November 11, 1997	N/A
B01J 031/12		008

INT-CL (IPC): B01J031/12, C07B061/00, C07C029/38, C07C033/02,
C07C033/18, C07C067/293, C07C069/145, C07C069/21, C07D213/48,
C08F014/26, C08F016/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09290163A

BASIC-ABSTRACT:

An acid catalyst contg. a metal supported polymer compound having a repeating unit of formula $(([-(-CF_2-CF_2)_n-CF-CF_2-]_y-O-CF(R_1)-CF(R_2)-)_m-O-CF(R_1)-CF(R_2)-SO_3)_p$ M₃+X_q (1), R₁, R₂ = F or perfluoroalkyl of 1-8C; M: a group III metal, or lanthanide metal; x = organic or inorganic anion; m = a positive integral number between 1 and 20; n = a positive integral number between 1 and 30; y = a positive integral number between 1 and 30; p = a positive integral number between 1 and 3; q = a positive integral number between 0 and 2.

USE - The acid catalyst is useful for producing allyl alcohols by reacting a carbonyl compound and an allylation agent.

ADVANTAGE - The acid catalyst can be easily produced and after being used for production of an allyl alcohol etc, it can be easily recovered and re-used.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09290163 A**(43) Date of publication of application: **11.11.97**

(51) Int. Cl.

B01J 31/12
C07C 29/38
C07C 33/02
C07C 33/18
C07C 67/293
C07C 69/145
C07C 69/21
C07D213/48
// C07B 61/00
C08F 14/26
C08F 16/24

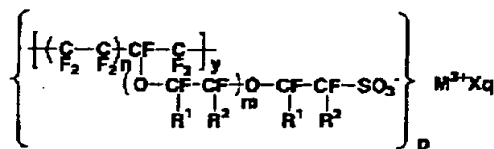
(21) Application number: **08105127**(71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**(22) Date of filing: **25.04.96**(72) Inventor: **KOBAYASHI OSAMU**

(54) ACID CATALYST, ITS PREPARATION, AND
PRODUCTION OF ALLYL ALCOHOL BY USING
THE CATALYST

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solid Lewis acid catalyst which can be recovered for reuse by simple operation such as filtration and is stable to water by containing a metal-carrying polymer having a unit expressed by a specified formula in the Lewis acid catalyst which is used appropriately in the production of allyl alcohols.

SOLUTION: A Lewis acid catalyst which is used appropriately in the production etc., of allyl alcohols by the allyl value reaction of a carbonyl compound is prepared as an acid catalyst containing a metal-carrying polymer having a unit expressed by a formula, where R^1 and R^2 are fluorine or 1-8C perfluoroalkyl group independently, M is trivalent group III metal in the periodic table or lanthanoid metal, X is organic or inorganic anion, m is an integer of 1-20, n is an integer of 1-3, y is an integer of 1-30, and q is integer of 0-2. It is preferable that M is scandium (III), and X is an inorganic acid anion selected from nitric acid, phosphoric acid, hydrochloric acid, and perchloric acid.



THIS PAGE BLANK (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-290163

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 31/12			B 0 1 J 31/12	Z
C 0 7 C 29/38		9155-4H	C 0 7 C 29/38	
33/02		9155-4H	33/02	
33/18		9155-4H	33/18	
67/293			67/293	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-105127

(22) 出願日 平成8年(1996)4月25日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 小林 修

東京都千代田区猿樂町1-6-6-702

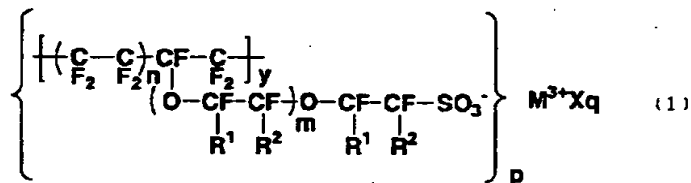
(54) 【発明の名称】 酸性触媒、その製造法及びそれを利用するアリルアルコール類の製造方法

(57) 【要約】

* するものである。

【課題】 濾過等の簡便な操作で回収・再使用が容易にでき、かつ水にも安定な固体のルイス酸の提供を目的と*

【解決手段】 化学式(1)



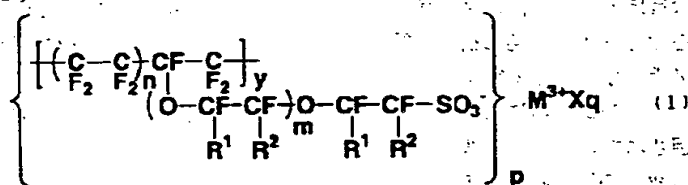
(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立にフッ素または炭素数1ないし8のパーフルオロアルキル基であり；Mは3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属であり；

Xは有機または無機のアニオンである。)で表される単位を有する金属担持高分子化合物を含有する酸性触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式(1)

*【化1】



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立にフッ素または炭素数1ないし8のパーフルオロアルキル基であり；Mは3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属であり；Xは有機または無機のアニオンであり；mは1ないし20の正の整数であり；nは1ないし30の正の整数であり；yは1ないし30の正の整数であり；pは1ないし3の正の整数であり；qは0ないし2の正の整数である。)で表される単位を有する金属担持高分子化合物を含有する酸性触媒。

【請求項2】 Mがスカンジウム(III)、イットリウム(III)、ランタン(III)、セリウム(III)及びサマリウム(III)よりなる群から選ばれる3価の金属である請求項1記載の酸性触媒。

※【請求項3】 Mがスカンジウム(III)である請求項1記載の酸性触媒。

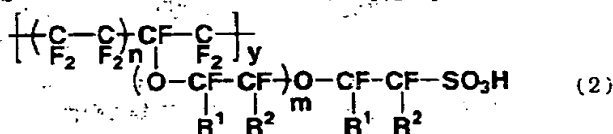
【請求項4】 Xが硝酸、硫酸、リン酸、塩酸及び過塩素酸よりなる群から選ばれる無機酸のアニオンである請求項1、2または3記載の酸性触媒。

【請求項5】 Xがトリフルオロメチル硫酸、酢酸及びトリフルオロ酢酸よりなる群から選ばれる有機酸のアニオンである請求項1、2または3記載の酸性触媒。

【請求項6】 Xが塩素イオンまたはトリフルオロメチル硫酸イオンである請求項1、2または3記載の酸性触媒。

【請求項7】 化学式(2)

※【化2】



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立にフッ素または炭素数1ないし8のパーフルオロアルキル基であり；mは1ないし20の正の整数であり；nは1ないし30の正の整数であり；そしてyは1ないし30の正の整数である。)で表される単位を有するH型高分子化合物と、化学式(3)

【化3】 M_rX_s (3)

(式中、Mは3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属であり；Xは有機または無機のアニオンであり；rは1ないし2の整数であり、sは1ないし3の正の整数である。)で表される3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属の有機酸塩または無機酸塩とを、極性溶媒の存在下に反応させることを特徴とする請求項1記載の酸性触媒の製造方法。

【請求項8】 H型高分子化合物が、粒状である請求項7記載の方法。

【請求項9】 請求項1記載の酸性触媒の存在下、カルボニル化合物とアリル化剤とを反応させることを特徴とするアリルアルコール類の製造方法。

【請求項10】 カルボニル化合物が、一般式(4)

【化4】 R³-CO-R⁴ (4)

(式中、R³及びR⁴は水素原子、炭素数1ないし20のアルキル基、炭素数2ないし20のアルケニル基または炭素数6ないし30のアリール基であり、これらR³と

R⁴とは一体となって3ないし12員環の環状構造の一部を形成してもよい。)で表されるカルボニル化合物である請求項9記載の方法。

【請求項11】 アリル化剤が、分子内に少なくとも1個のアリル-金属結合を有し、そのアリル基が置換または非置換の炭素数3ないし20のアリル基であり、かつその金属が錫、珪素、ゲルマニウム、アルミニウム及びチタンよりなる群から選ばれる金属の化合物である請求項9または10記載の方法。

【請求項12】 アリル化剤が、テトラアリル錫である請求項9または10記載の方法。

【請求項13】 反応終了後に触媒として使用した酸性触媒を回収し、この回収した酸性触媒を反応触媒として再使用する請求項9ないし12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】 請求項1記載の酸性触媒を充填させた反応器に、アリル化剤とカルボニル化合物とを流通させる請求項9ないし12のいずれかに記載の方法。

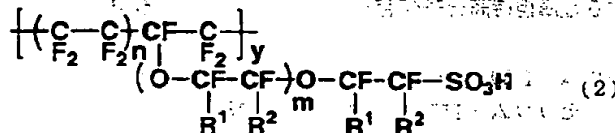
【発明の詳細な説明】

【0001】

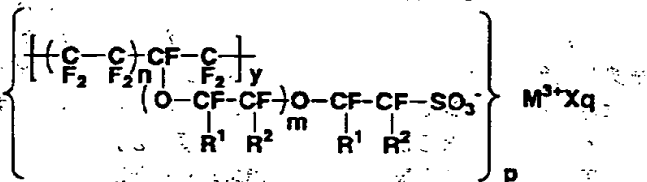
【発明の属する技術分野】本発明は、高分子に担持した新規な酸性触媒、その製造法、及びそれを利用するアリルアルコール類の製造法に関する。

【0002】

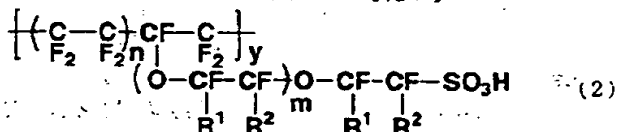
【従来の技術】ルイス酸触媒を用いる炭素-炭素結合生成反応は、そのユニークな反応性、選択性および穏やかな反応条件などのために注目を集め、活発に研究が行われている。その中でも、最近、水中でも安定なルイス酸触媒として、ランタニド、スカンジウムに代表される希土類トリフラート塩が注目されており、シリルエノールエーテルとカルボニル化合物との反応によるアルドール化合物の製造やカルボニル化合物のアリル化反応によるアリルアルコール類の製造等、広範な反応に利用されている（小林、八谷、有機合成化学協会誌、第53巻第5号、370～380頁、1995年）。本触媒の特徴の一つは、水に易溶なため、水での抽出により水に不溶な反応生成物との分離が容易で、触媒の再利用が簡便なことである。しかしながら、液-液二相分離により生成物を分離する際、トリフラート塩の分配係数に応じ有機相*



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にフッ素または炭素数1ないし8のパーフルオロアルキル基であり； m は1ないし20の正の整数であり； n は1ないし30の正の整数であり；そして y は1ないし30の正の整数である。）で表される単位を有するH型高分子化合物と、3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属の有機酸塩または無機酸塩とを、極性溶媒の存在下に反応させると、3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属が当該H型高分子化合物に担持され、高分子に担持した新規な酸性触媒が得られることを見だし、更にこの高分子に担持した新規な酸性触媒は、カルボニル化合物のア※



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にフッ素または炭素数1ないし8のパーフルオロアルキル基であり； M は3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属であり； X は有機または無機のアニオンであり； m は1ないし20の正の整数であり； n は1ないし30の正の整数であり； y は1ないし30の正の整数であり； p は1ないし★



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にフッ素または炭素数1ないし8のパーフルオロアルキル基であり； m は1

※ 中にも触媒が溶解してくるために回収ロスが生じる事、水溶性の副成物は触媒との分離ができないため触媒の劣化や反応系の汚染を招き繰り返し使用回数が制限される事、及び水に不安定な化合物の製造には用いる事が出来ない等問題が多く、工業的に使用されるには至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、濾過等の簡便な操作で回収・再使用が容易にでき、かつ水にも安定な固体のルイス酸触媒の提供を目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、この課題を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、化学式（2）

【0005】

【化5】

※ リル化反応によるアリルアルコール類の製造等、これまで知られてきたルイス酸触媒による炭素-炭素結合生成反応に利用できることを見だし、かつこの高分子に担持した新規な酸性触媒は、濾過等の簡便な操作により容易に回収でき再使用も可能であることを見だし、また、これを充填した反応器に反応原料を流通させることにより目的とする生成物を容易に製造することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、化学式（1）

【0007】

【化6】

★ 3の正の整数であり； q は0ないし2の正の整数である。）で表される単位を有する金属担持高分子化合物を含有する酸性触媒を提供するものである。

【0008】また、本発明は、化学式（2）

【0009】

【化7】

ないし20の正の整数であり； n は1ないし30の正の整数であり；そして y は1ないし30の正の整数であ

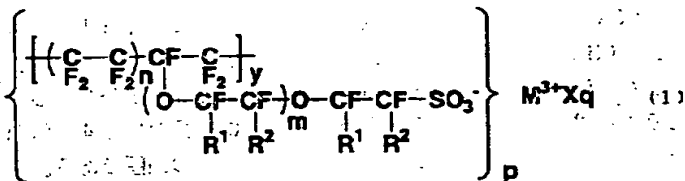
る。)で表される単位を有するH型高分子化合物と、化学式(3)

[0010]

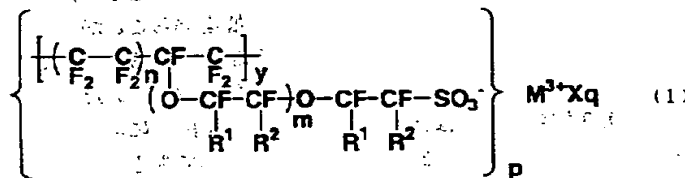
[化8] $M_r X_s$ (3)

(式中、Mは3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属であり；Xは有機または無機のアニオンであり；

rは1ないし2の整数であり、sは1ないし3の正の整



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立にフッ素または炭素数1ないし8のパーフルオロアルキル基であり；Mは3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属であり；Xは有機または無機のアニオンであり；mは1ないし20の正の整数であり；nは1ないし30の正の整数であり；yは1ないし30の正の整数であり；pは1ないし



3の正の整数であり；qは0ないし2の正の整数である。)で表される単位を有する金属担持高分子化合物を含有する酸性触媒の存在下、カルボニル化合物とアリル化剤とを反応させることを特徴とするアリルアルコールの製造方法である。

[0013]

【発明の実施の形態】本発明の化学式(1)または化学式(2)において、R¹、R²はそれぞれ独立してフッ素またはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等の炭素数1ないし8のパーフルオロアルキル基であり、好ましくはフッ素またはトリフルオロメチル基である。

[0014] 本発明の化学式(1)または化学式(3)において、Mはスカンジウムまたはイットリウム等の3価の周期律表第3族金属、またはランタン、セリウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロビウム、デュスプロシウム、イッテルビウムまたはルテチウム等の3価のランタニド金属であり、好ましくは、スカンジウム(II I)、イットリウム(III)、ランタン(III)、セリウ

ム(III)及びサマリウム(III)よりなる群から選ばれる3価の金属であり、更に好ましくは、スカンジウム(III)である。Xは、有機酸または無機酸のアニオンであり、有機酸のアニオンとしては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、蔞酸、琥珀酸、もしくはトリフルオロ酢酸等のカルボン酸類のアニオン、またはトリフルオロメチル硫酸もしくはパラトルエン

(1)

[0011]

[化9]

ム(III)及びサマリウム(III)よりなる群から選ばれる3価の金属であり、更に好ましくは、スカンジウム(III)である。Xは、有機酸または無機酸のアニオンであり、有機酸のアニオンとしては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、蔞酸、琥珀酸、もしくはトリフルオロ酢酸等のカルボン酸類のアニオン、またはトリフルオロメチル硫酸もしくはパラトルエン

[0012]

[化10]

ルホン酸等の有機硫酸類のアニオン等が挙げられ、これらの有機酸のアニオンのうち、トリフルオロメチル硫酸、酢酸及びトリフルオロ酢酸よりなる群から選ばれる有機酸のアニオンが好ましく、より好ましくは、トリフルオロメチル硫酸イオンである。無機酸のアニオンとしては、例えば、ほう酸、テトラフルオロほう酸、シアニ化水素酸、チオシアン酸、フッ酸、塩酸もしくは臭化水素酸などのハロゲン化水素酸、硝酸、硫酸、リン酸、亜リン酸、ヘキサフルオロリン酸、炭酸、炭酸水素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロタリウム酸または過塩素酸等の無機酸のアニオンが挙げられ、これらの無機酸のアニオンのうち、硝酸、硫酸、リン酸、塩酸及び過塩素酸よりなる群から選ばれる無機酸のアニオンが好ましく、より好ましくは塩素イオンである。

[0015] 化学式(2)で表される単位を有するH型高分子化合物と、化学式(3)で表される3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属の有機酸塩または無機酸塩とを、極性溶媒の存在下反応させて、目的の化学

式(1)で表される単位を有する金属担持高分子化合物を含有する酸性触媒を製造する。当該H型高分子化合物は、化学式(5)

【0016】

【化11】 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (5)

のモノマーを化学式(6)

【0017】

【化12】 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{(OCFR}^1\text{CFR}^2\text{)}_m-\text{O}-\text{CFR}^1\text{CFR}^2-\text{SO}_3\text{H}$ (6) (式中、 R^1 及び R^2

はそれぞれ独立にフッ素または炭素数1ないし8のパーフルオロアルキル基であり； m は1ないし20の正の整数である。)のモノマーと重合させる周知の方法により製造され、その一部がナフィオン(商標名、Nafion)シリーズ(DuPont社製)として市販されている。粉体、粒状または膜の何れでも用いることができるが、粒状のものをを用いると酸性触媒として反応に使用した後の回収操作がより容易になるので好ましい。

【0018】当該金属塩は、化学式(3)で表されるものであればよく、各種の金属塩が用いられるが、化学式(7)

【0019】

【化13】 MX_3 (7)

(式中、 M は3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属であり； X は塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはフッ素イオンである。)で表される金属ハロゲン化物または、化学式(8)

【0020】

【化14】 $\text{M}(\text{O}, \text{SCF}_3)_3$ (8)

(式中、 M は3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属である。)のトリフラート塩を用いるのが好ましく、特に三塩化物が特に好ましい。

【0021】2種の原料の使用量比については目的の酸性触媒が生成する限り特に制限はなく、何れかが過剰であっても特に問題はないが、通常H型高分子化合物中の化学式(2)で表される単位に対して0.1ないし2.0当量の金属塩を用い、好ましくは0.5ないし1.0当量、より好ましくは1ないし5当量の範囲である。極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノールまたはプロパノール等のアルコール類、アセトンまたはメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、プロピオン酸メチルまたは安息香酸メチル等のエステル類、アセトニトリルまたはプロピオニトリル等のニトリル類、ニトロメタンまたはニトロエタン等のニトロアルカン類、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミドまたは1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性非プロトン溶媒類等が挙げられる。溶媒は、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、アルコール類またはニトリル類が好ましい。原料の金属塩が溶解していることが好ましいが懸濁状態でも構わない。もう一方の原

料であるH型高分子化合物は溶解している必要はなく、通常反応液内で膨潤している。この反応の温度は用いる原料の種類、量及び濃度により様ではないが、通常150℃以下であり、好ましくは-20ないし80℃、より好ましくは0ないし50℃の範囲である。反応圧力は減圧、常圧及び加圧の何れでも実施し得るが、好ましくは0.1ないし10気圧(絶対圧、以下同様)であり、より好ましくは1ないし3気圧の範囲である。反応時間は反応温度や反応系の状態などによって様ではないが、通常、1分ないし100時間の範囲であり、好ましくは5分ないし48時間、より好ましくは5分ないし24時間の範囲である。

【0022】この反応液から、目的の酸性触媒を分離するには、常套の手段を組み合わせた常用の方法が用いられる。原料として用いたH型高分子化合物の種類や形状、金属塩の種類や過剰率、溶媒の種類や濃度などによりその方法は様ではないが、通常、生成した酸性触媒は固体として反応系内に存在しているので、濾過やデカンテーションなどの通常の固液分離操作により目的の酸性触媒を得ることができる。得られた酸性触媒はそのまま反応に用いることもできるし、また更に溶媒で洗浄し不純物を取り除いた後用いることもできるし、また減圧または加熱等により付着している溶媒を除去した後用いることもできる。

【0023】このようにして得られた酸性触媒は、カルボニル化合物のアリル化反応によるアリルアルコール類の製造等、これまで知られてきたルイス酸触媒による炭素-炭素結合生成反応に利用できる。

【0024】本発明の方法におけるアリルアルコール類を製造するに用いられるアリル化剤とは、分子内に少なくとも1個のアリル-金属結合を有し、そのアリル基が置換または非置換の炭素数3ないし20のアリル基であり、かつその金属が錫、珪素、ゲルマニウム、アルミニウム及びチタンよりなる群から選ばれる金属である化合物である。このようなアリル化剤としては、例えば、トリメチルアリル錫、トリフェニルアリル錫、トリブチル-2-ブテニル錫、トリブチル-1-メチル-2-ブテニル錫、テトラアリル錫、ジブチルクロロアリル錫またはジブロムジアリル錫等のアリル錫化合物、トリメチルアリルシラン等のアリルシラン化合物、ジイソブチルアリルアルミニウムまたはジイソブチル-2-メチル-2-ブロベニルアルミニウム等のアリルアルミニウム化合物、またはトリフェニルアリルゲルマニウム等のアリルゲルマニウム化合物等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、トリメチルアリル錫、トリブチル-2-ブテニル錫、テトラアリル錫等のアリル錫化合物であり、特に好ましくはテトラアリル錫である。

【0025】カルボニル化合物としては、例えば、一般式(4)

【0026】

【化15】 $R'-CO-R''$ (4)

(式中、 R' 及び R'' は水素原子、炭素数1ないし20のアルキル基、炭素数2ないし20のアルケニル基または炭素数6ないし30のアリール基であり、これら R' と R'' とは一体となって3ないし12員環の環状構造の一部を形成してもよい。)で表されるカルボニル化合物である。

【0027】本発明の方法におけるアリルアルコール類の製造に際し、アリル化剤とカルボニル化合物との使用量比は、用いられるアリル化剤とカルボニル化合物の種類や反応条件等により様ではないが、通常1:0.1ないし1:10の範囲であり、好ましくは1:0.5ないし1:5の範囲である。当該酸性触媒の使用量は、当該酸性触媒中に含有される3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属の合計モル数が、アリル化剤に対して0.0001ないし5モル倍、好ましくは0.01ないし1モル倍、更に好ましくは0.05ないし0.5モル倍である。

【0028】本発明の方法におけるアリルアルコール類の製造に際しては、無溶媒で行うこともできるが、溶媒中で行うのが好ましい。使用する場合の溶媒としては、非プロトン性溶媒及びプロトン性溶媒の何れでもよく、非プロトン性溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、クロロベンゼンまたはジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンまたはジグリム等のエーテル類、ヘキサンまたはヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチリン酸トリアミドまたはアセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられ、プロトン性溶媒としては、例えば、水、またはメタノール、エタノールまたはイソプロピルアルコール等の低級アルコール類等が挙げられる。これらは単独でもまたは混合して用いることもできる。これらのうち、エーテル類または非プロトン性極性溶媒が好ましい。

【0029】反応温度は、アリル化剤やカルボニル化合物の種類や量比、酸性触媒の量、及び使用する場合の溶媒の種類等により異なるが、通常-100ないし150℃の範囲であり、好ましくは-10ないし80℃の範囲である。反応温度は、通常1分ないし50時間、好ましくは5分ないし24時間である。反応は減圧、常圧または加圧の何れでも実施できる。

【0030】本発明の反応の方法は特に限定されず、回分式、半回分式または連続流通式の何れでも構わない。当該酸性触媒は、通常これら反応条件下では可溶化せずに固体触媒として作用している。このため反応終了後、濾過やデカンテーション等の通常の固液分離操作により

容易に当該酸性触媒を反応生成物から回収することができる。この回収した酸性触媒は、そのまま再び反応触媒として使用することができるし、また、活性が充分でない場合は、この回収した酸性触媒と化学式(3)で表される3価の周期律表第3族金属またはランタニド金属の有機酸塩または無機酸塩とを極性溶媒の存在下反応させるという当該酸性触媒の製造方法と同一の方法を行うことにより、再活性化させて使用することもできる。または、本発明の反応の方法は、当該酸性触媒を充填させた反応器に、アリル化剤、カルボニル化合物、及び使用する場合の溶媒を流通させるという方法で行うこともできる。この場合も反応条件は前記の方法と同一であり、滞留時間が通常1分ないし50時間となるよう流通させる。

【0031】反応終了後、反応生成物は当該酸性触媒と分離した後、カラムクロマトグラフィー、蒸留または再結晶等の通常の方法により単離、精製することができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明について更に詳細に説明する。

実施例1

還流冷却管、攪拌機及び内容積100ミリリットルの滴下ロートを装着させた200ミリリットルナス型フラスコに、ナフィオン-H (Du Pont社製、1.2ミリモル/グラム) 25.0グラム(30ミリモル)及びアセトニトリル30ミリリットルを仕込み、ゆっくり攪拌しながら温度を50℃に上げた。滴下ロートに3塩化スカンジウム・6水和物2.8グラム(10ミリモル)をアセトニトリル30ミリリットルに溶解させた溶液を仕込み、1時間かけて滴下した。滴下終了後、更に外温を95℃にまで上げて還流させ、この状態で更に10時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、液温が室温(25℃)になるまでゆっくり冷却し、メンブランフィルターを用いて減圧濾過した。アセトニトリル5ミリリットルで3回洗浄した後、減圧下90℃で5時間乾燥させ、酸性触媒25.4グラムを得た。ICP分析による酸性触媒中のScの定量値は1.3重量%であり、H型の大部分がScに置換されていることが確認された。また、元素分析値は、C:56.50%、H:0.71%、N:2.33%、F:30.52%、S:4.49%、Cl:1.72%であった。

【0033】実施例2

スターラーチップを挿入させた内容積10ミリリットルのシュレンクフラスコに、実施例1で合成した酸性触媒346ミリグラム(Scとして、0.1ミリモル)と水とテトラヒドロフランとの混合溶媒(水:テトラヒドロフラン=1:9重量比、以後、水/THF(1/9)溶媒と略称する)1.5ミリリットルを挿入し、室温(25℃)下攪拌しながらベンズアルデヒド53ミリグラム

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07B61/00, 41/02, 41/04, 37/04, C07C41/03, 45/64, 67/26, 67/343, B01J31/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07B61/00, 41/02, 41/04, 37/04, C07C41/03, 45/64, 67/26, 67/343, B01J31/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 54-148705, A (Varen Technology), 21 November, 1979 (21. 11. 79) & DE, 2917085, A1	1 2-13
X A	JP, 58-117208, A (Ceskoslovenska Akademik Ved), 12 July, 1983 (12. 07. 83) & DE, 2548681, A1 & FR, 2300073, A1 & US, 4127732, A	1 2-13
X A	JP, 6-320009, A (Bayer AG.), 22 November, 1994 (22. 11. 94) & DE, 4312039, A1 & EP, 621252, A1 & US, 5395857, A	1 2-13
X A	JP, 6-70785, A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 15 March, 1994 (15. 03. 94), Claims (Family: none)	1 2-13
PX	JP, 9-290163, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 11 November, 1997 (11. 11. 97), Claims (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 November, 1998 (30. 11. 98)Date of mailing of the international search report
8 December, 1998 (08. 12. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40